


# COATING LIQUID FOR FORMING POROUS SILICA-BASED COATED LAYER, BASE MATERIAL WITH COATED LAYER AND SHORT FIBER TYPE SILICA

Patent number: JP11061043  
Publication date: 1999-03-05  
Inventor: NAKAJIMA AKIRA; INOUE KAZUAKI; MURAGUCHI MAKOTO; KOMATSU MICHIO  
Applicant: CATALYSTS & CHEM IND CO  
Classification:  
- international: C09D183/04; C08L83/04; C09D7/12  
- european:  
Application number: JP19970225659 19970807  
Priority number(s): JP19970225659 19970807

Also published as:  
 US6083314 (A1)

## Abstract of JP11061043

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a coating liquid for forming a porous silica-based coated layer which can form an insulation layer showing good adherence to a surface to be coated, good mechanical properties, good resistances to chemicals and cracking and make undulation of the surface smooth, a base material coated with a porous silica-based layer having such excellent properties and short fiber type silica. **SOLUTION:** Coating liquid for forming a porous silica-based coated layer contains a reaction product of (i) short fiber type silica with (ii) a decomposed compound by hydrolysis of an alkoxysilane represented by  $X_n Si(OR)_{4-n}$  or a halogenated silane represented by  $X_n SX'_{4-n}$  (X is hydrogen, fluorine, an alkyl group having 1-8 carbon atoms, an aryl group or a vinyl group; R is hydrogen, an alkyl group having 1-8 carbon atoms, an aryl group or a vinyl group; X' is chlorine or bromine; and n is an integer of 0 to 3). A base material with a coated layer has a porous silica-based coated layer formed by use of a coating liquid for forming a porous silica-based coated layer. Short fiber type silica has a diameter of 10-30 nm, length (L) of 30-100 nm and an aspect ratio (L/D) of 3-10.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 11-61043

(43) 公開日 平成11年(1999)3月5日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 183/04

C 0 9 D 183/04

C 0 8 L 83/04

C 0 8 L 83/04

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 7/12

審査請求 未請求 請求項の数 5

F D

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-225659

(22) 出願日 平成9年(1997)8月7日

(71) 出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

(72) 発明者 中 島 昭

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内

(72) 発明者 井 上 一 昭

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内

(72) 発明者 村 口 良

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

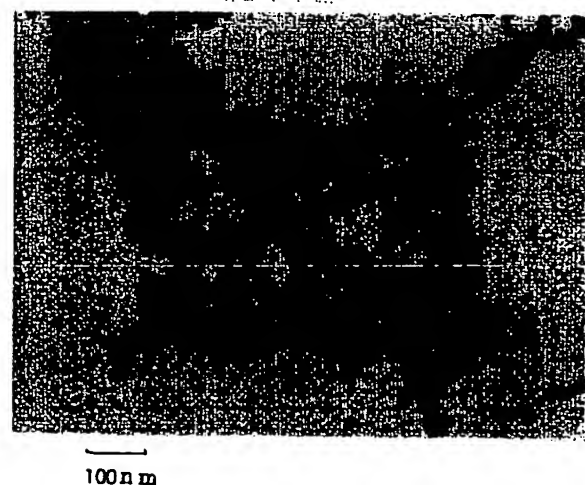
(54) 【発明の名称】 多孔質シリカ系被膜形成用塗布液、被膜付基材および短繊維状シリカ

## (57) 【要約】

【課題】 被塗布面との密着性、機械的強度、耐薬品性、耐クラック性に優れた絶縁膜を形成でき、被塗布面の凹凸を高度に平坦化し得るような多孔質シリカ系被膜形成用塗布液、このように優れた性質を有する多孔質シリカ系被膜が形成された被膜付基材、短繊維状シリカを提供すること。

【解決手段】 (i) 短繊維状シリカと、(ii)  $X_nSi(OR)_{4-n}$  で表されるアルコキシシランまたは  $X_nSX'_{4-n}$  で表されるハロゲン化シランの加水分解物との反応物を含有することを特徴とする多孔質シリカ系被膜形成用塗布液 (式中、Xは水素、フッ素、炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基、Rは水素、炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基、X'は塩素または酸素を示し、nは0～3の整数である)。上記多孔質シリカ系被膜形成用塗布液を用いて形成された多孔質シリカ系被膜を有する被膜付基材。平均直径(D)が10～30nmであり、長さ(L)が30～100nmであり、アスペクト比(L/D)が3～10である短繊維状シリカ。

図面代用写真



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】(i) 短繊維状シリカと、

(ii) 下記一般式 [1] で表されるアルコキシシランまたは  
下記一般式 [2] で表されるハロゲン化シランの加水分解  
物との反応物を含有することを特徴とする多孔質シリカ  
系被膜形成用塗布液。



(式中、X は水素原子、フッ素原子、炭素数 1～8 のアル  
キル基、アリール基またはビニル基を示し、R は水素原  
子、炭素数 1～8 のアルキル基、アリール基またはビニル  
基を示し、X' は塩素原子または臭素原子を示し、n は 0  
～3 の整数である。)

【請求項 2】前記短繊維状シリカが、前記一般式 [1] で  
表されるアルコキシシランの 1 種または 2 種以上を加水  
分解した後、250℃以上で水熱処理して得られたもの  
であることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質シリカ  
系被膜形成用塗布液。

【請求項 3】請求項 1 または 2 に記載の多孔質シリカ系  
被膜形成用塗布液を用いて形成された多孔質シリカ系被  
膜を有することを特徴とする被膜付基材。

【請求項 4】平均直径 (D) が 10～30 nm であり、  
長さ (L) が 30～100 nm であり、アスペクト比  
(L/D) が 3～10 であることを特徴とする短繊維状  
シリカ。

## 【請求項 5】

(i) 水、有機溶媒および上記一般式 [1] で表されるアルコ  
キシシランの 1 種または 2 種以上を含む混合溶液に、触  
媒を添加してアルコキシシランの加水分解反応を行い、  
10～30 nm の粒径を有するシリカ微粒子を生成させ  
た後、(ii) 反応後の混合溶液から、未反応のアルコキシ  
シラン、有機溶媒および触媒を除去して、シリカ微粒子  
の水分散液を作成し、(iii) 該水分散液中のシリカ微粒  
子の固形分濃度が 0.1～5 重量%、アンモニア濃度が  
50～400 ppm となるように調整し、(iv) 該水分散液  
を 250℃以上の温度で水熱処理することを特徴とする  
短繊維状シリカの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、空隙率が 30%以上と大  
きく、しかも被塗布面との密着性、機械的強度、耐アル  
カリ性などの耐薬品性に優れ、同時に耐クラック性に優  
れた絶縁膜を形成でき、しかも被塗布面の凹凸を高度に  
平坦化し得るような多孔質シリカ系被膜形成用塗布液、  
このような多孔質シリカ系被膜が形成された基材、短纖  
維状シリカおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】従来、シリカ系被膜は下記よう  
な分野に用いられている。

## 1) 半導体装置

半導体装置では、半導体基板とアルミニウム配線層など  
の金属配線層との間、あるいは金属配線層間を絶縁する  
ために、これらの間に絶縁膜が設けられている。また、  
半導体装置では、半導体基板上に設けられている PN 接合  
半導体、コンデンサー素子、抵抗素子などの各種素子を  
保護するため、これらの素子上に絶縁膜が設けられてい  
る。このような半導体基板上に金属配線層などを設ける  
と、金属配線層などによって半導体基板上に凹凸が生  
じ、この凹凸面上にさらに金属配線層などを形成しよう  
としても、凹凸段差で断線が生じることがある。

【0003】このため、半導体装置では、上記のような  
金属配線層および各種素子によって生じた凹凸面を高度  
に平坦化することができる絶縁膜としてシリカ系被膜が  
使用されている。

## 【0004】2) 液晶表示装置

たとえばマトリックス型カラー液晶表示装置は、ガラス  
基板上に TFT (薄膜トランジスタ) などで構成された画  
素電極を有する電極板と、ガラス基板上にカラーフィル  
ターおよび透明電極が順次形成されている対向電極板と  
を有し、電極板と対向電極板との間に液晶層が充填され  
てなる液晶表示セルを備えている。

【0005】このような液晶表示装置で使用される液晶  
表示セルは、電極板から画素電極が突出し、対向電極か  
らカラーフィルターが突出しているため、それぞれの電  
極表面に段差がある。このように電極表面に段差がある  
と、セルギャップが不均一になり、液晶表示セル内部に  
封入された液晶材料の配向が乱れたり、表示画像に色む  
らなどの画素むらが生じやすくなる。

【0006】このため、電極板の画素電極上および対向  
電極板のカラーフィルター上に、シリカ系被膜を形成し  
て、画素電極またはカラーフィルターによって生じた凹  
凸面を平坦化することが提案されている (特開平 2-2422  
26 号公報参照)。

## 【0007】3) 位相シフト付フォトマスク

リソグラフ法で高解像度の凹凸パターンを基板上に形成  
するために、フォトマスク上に照射光の位相をずらすた  
めに付設される位相シフトとしてシリカ系被膜を設け、  
これにより基板上に形成される凹凸パターンの解像度を  
向上させる方法が知られている (日経マイクロデバイス  
No. 71、52～58、(5)、1991)。

【0008】上記のような用途に用いられているシリカ  
系被膜は、一般に CVD 法、スパッタリング法などの気相  
成長法、またはシリカ系被膜形成用塗布液を用いて被膜  
を形成する塗布法によって基板上に形成されている。

【0009】しかしながら、CVD 法などの気相成長法  
は、手間がかかるとともに大きな設備が必要であり、ま  
た、基板上の凹凸面の平坦化が難しいという問題があっ  
た。これに対し、塗布法は、大きな設備を必要とせず、  
また凹凸面の平坦化も容易に行うことができるため、広  
く行われている。

【0010】このような塗布法でシリカ系被膜を形成する場合、被膜形成成分としてアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物を含むシリカ系被膜形成用塗布液が用いられている。

【0011】しかしながら、このようなシリカ系被膜形成用塗布液を用いて被膜を形成すると、アルコキシシラン部分加水分解物が縮重合する過程で、縮合体の末端以外でシラノール基同士が脱水反応して、縮合体の架橋を進行させるため、シリカ系被膜の形成時に、被膜の収縮ストレスが大きくなって被膜にクラックが生じ、耐クラック性に優れたシリカ系被膜を得ることは難しいという欠点があった。

【0012】これに対し、シリカ微粒子を含有するシリカ系被膜形成用塗布液が提案され（たとえば特開平5-263045号公報等参照）、この塗布液を用いてシリカ系被膜を形成すると、シリカ系被膜の耐クラック性のある程度改良することが知られている。このようなシリカ系被膜形成用塗布液では、シリカ微粒子として、アルコキシシランを加水分解して得られた球状シリカ微粒子が用いられている。ところが、このようなシリカ微粒子には、未反応のアルコキシ基が残存しているため、被膜形成時に、アルコキシ基が酸化されてシラノール基に変化して脱水反応を起こし、縮合体の架橋を進行させることがあり、被膜の耐クラック性が充分ではなかった。また、シリカ微粒子が球状であるためにシリカ微粒子間の結合力が弱く、膜強度が弱いという問題もあった。

【0013】本発明者らは、上記のような知見に基づいてさらに研究を重ねた結果、

- a) 特定の条件下で調製したシリカ微粒子は残存アルコキシ基をほとんど含まず、短繊維状の形態であること、
- b) このような短繊維状シリカを含有するシリカ系被膜形成用塗布液から形成されたシリカ系被膜は多孔質であり、膜強度が維持されていること
- c) 上記のような短繊維状シリカを含有する塗布液を用いて被膜付基材を製造すると、従来に比べてより一層性能に優れた被膜付基材が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

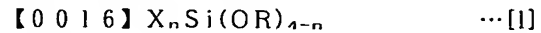
#### 【0014】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、同時に耐クラック性に優れた絶縁膜を形成でき、しかも被塗布面の凹凸を高度に平坦化し得るような多孔質シリカ系被膜形成用塗布液、およびこのように優れた性質を有する多孔質シリカ系被膜が形成された被膜付基材を提供することを目的としている。

#### 【0015】

【発明の概要】本発明に係る多孔質シリカ系被膜形成用塗布液は、(i)短繊維状シリカと、(ii)下記一般式[1]で表されるアルコキシシランまたは下記一般式[2]で表さ

れるハロゲン化シランの加水分解物との反応物を含有することを特徴としている。



式中、Xは水素原子、フッ素原子、炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を示し、Rは水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を示し、X'は塩素原子または臭素原子を示し、nは0～3の整数である。

- 10 【0017】前記短繊維状シリカは、前記一般式[1]で表されるアルコキシシランの1種または2種以上を加水分解した後、250℃以上で水熱処理して得られたものが好ましい。

- 20 【0018】本発明に係る被膜付基材は、上記多孔質シリカ系被膜形成用塗布液を用いて形成された多孔質シリカ系被膜を有することを特徴としている。また、本発明に係る短繊維状シリカは、平均直径(D)が10～30nmであり、長さ(L)が30～100nmであり、アスペクト比(L/D)が3～10であることを特徴としている。

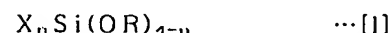
- 30 【0019】このような短繊維状シリカは、(i)水、有機溶媒および上記一般式[1]で表されるアルコキシシランの1種または2種以上を含む混合溶液に、アンモニアを添加してアルコキシシランの加水分解を行い、10～30nmの粒径を有するシリカ微粒子を生成した後、(ii)反応後の混合溶液から、未反応のアルコキシシラン、有機溶媒および触媒を除去して、シリカ微粒子の水分散液を作成し、(iii)該水分散液中のシリカ微粒子の固相分濃度が0.1～5重量%、アンモニア濃度が50～400ppmとなるように調整し、(iv)該水分散液を250℃以上の温度で水熱処理することによって製造することができる。

#### 【0020】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る短繊維状シリカ、多孔質シリカ系被膜形成用塗布液および被膜付基材について具体的に説明する。

- 40 【0021】[短繊維状シリカ] 本発明に係る短繊維状シリカは、平均直径(D)が10～30nm、好ましくは10～20nm、長さ(L)が30～100nm、好ましくは30～60nm、アスペクト比(L/D)が3～10、好ましくは3～5の範囲にある。長さが30nmより短いと、被膜が多孔質とならず、一方、100nmを越えるとフォトリソグラフ工程での微細加工時に欠陥を生じやすい。

【0022】このような短繊維状シリカは、下記一般式[1]で表されるアルコキシシランの1種または2種以上を加水分解した後、250℃以上で水熱処理して得られる。



- 50 式中、Xは水素原子、フッ素原子、炭素数1～8のアルキ

ル基、アリール基またはビニル基を示し、Rは水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を示し、nは0～3の整数である。一般式[1]で表されるアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジフルオロジメトキシシラン、ジフルオロジエトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0023】このようなアルコキシシランの加水分解は、水、有機溶媒および触媒の存在下に行われる。有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類などが挙げられ、より具体的には、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類が用いられる。

【0024】触媒としては、アンモニア、アミン、アルカリ金属水素化合物、第4級アンモニウム化合物、アミン系カップリング剤など、塩基性を示す化合物が用いられる。上記アルコキシシランの加水分解に必要な水の量は、アルコキシシランを構成するSi-OR基1モル当たり0.5～50モル、好ましくは1～25モルとなるような量であることが望ましい。また触媒は、アルコキシシラン1モル当たり、0.01～1モル、好ましくは0.05～0.8モルとなるように添加されていることが望ましい。

【0025】上記アルコキシシランの加水分解は、通常、常圧下で、使用する溶媒の沸点以下の温度、好ましくは沸点より5～10℃程度低い温度で行われるが、オートクレープなどの耐熱耐圧容器を用いる場合には、この温度よりもさらに高い温度で行うこともできる。

【0026】上記のような条件で加水分解すると、アルコキシシランの重縮合が三次元的に進行し、10～30

nmの粒径を有するシリカ粒子が生成する。次に、生成したシリカ微粒子に250℃以上、好ましくは270℃以上の温度で水熱処理を行うことによって、短繊維状シリカが得られる。

【0027】このような短繊維状シリカの製造方法として、具体的には、以下の方法が挙げられる。

(i)まず、水、有機溶媒および上記一般式[1]で表されるアルコキシシランの1種または2種以上を含む混合溶液に、触媒を添加してアルコキシシランの加水分解反応を行い、10～30nmの粒径を有するシリカ微粒子を生成させる。

【0028】(ii)次に、反応後の混合溶液から、未反応のアルコキシシラン、有機溶媒および触媒を除去して、シリカ微粒子の水分散液を作成する。未反応のアルコキシド、有機溶媒および触媒の除去は、限外濾過膜などを用いて行うことができる。

【0029】(iii)得られた水分散液は、必要に応じて水を添加して、液中の固形分（シリカ微粒子）濃度が0.1～5重量%、好ましくは0.5～2重量%となるように調整する。

【0030】また、この水分散液は、必要に応じてアンモニアを添加してアンモニア濃度が50～400ppm、好ましくは50～200ppm、さらに好ましくは50～100ppmとなるように調整する。なお、アルコキシシランの加水分解触媒として、アンモニアを使用した場合、分散液中に残存するアンモニアが前記範囲内となる場合は、アンモニアを新たに添加する必要はない。

【0031】(iv)このようにして調製した水分散液を250℃以上、好ましくは270℃以上の温度で水熱処理する。水熱処理は、オートクレープなどの耐熱耐圧容器を用いて行われる。

【0032】このような水熱処理によって、前記10～30nmの粒径を有するシリカ微粒子が二次元的に成長して結合した短繊維状シリカが得られると考えられる。水熱処理によるシリカ粒子の形態の変化は、前記アンモニア濃度および処理温度によって制御される。たとえば、アンモニアの量が少ないと、得られる短繊維状シリカの安定性がなく凝集を起こしやすくなることがあり、アンモニアの量が多すぎると短繊維状シリカは得られないことがある。

【0033】水熱処理後の短繊維状シリカの分散液は、イオン交換樹脂と接触させて脱イオン処理を行ってもよい。このように脱イオン処理すると、後述するシラン化合物との反応性を高めることができる。

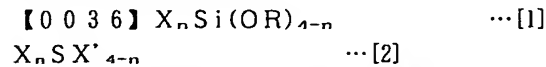
【0034】このようにして得られた短繊維状シリカは、残存アルコキシ基をほとんど含まず、また密度の低い多孔質である。

【多孔質シリカ系被膜形成用塗布液】本発明に係る多孔質シリカ系被膜形成用塗布液は、(i)短繊維状シリカと、(ii)一般式[1]で表されるアルコキシシランまたは

一般式 [2] で表されるハロゲン化シランの加水分解物との反応物を含有している。

【0035】短繊維状シリカは、前記と同様のものが挙げられる。

アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物  
本発明では、下記一般式 [1] で表されるアルコキシシランまたは下記一般式 [2] で表されるハロゲン化シランの加水分解物を使用される。



式中、X は水素原子、フッ素原子、炭素数 1～8 のアルキル基、アリール基またはビニル基を示し、R は水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基、アリール基またはビニル基を示し、X' は塩素原子または臭素原子を示し、n は 0～3 の整数である。

【0037】一般式 [1] で表されるアルコキシシランとしては、前記と同様のものが挙げられる。一般式 [2] で表されるハロゲン化シランとしては、トリクロロシラン、トリブロモシラン、ジクロロシラン、フルオロトリクロロシラン、フルオロトリブロモシランなどが挙げられる。

【0038】このようなアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物は、上記アルコキシシランまたはハロゲン化シランを、水、有機溶媒、および触媒の存在下で加水分解・重縮合させることによって得られる。

【0039】加水分解を行う際に使用される有機溶媒としては、前記と同様のものが挙げられる。触媒としては、前述したものに加え、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸または金属セッケンなど水溶液中で酸性を示す化合物も用いることができる。

【0040】加水分解に必要な水の量は、アルコキシシランを構成する Si-OR 基またはハロゲン化シランを構成する Si-X' 基 1 モル当たり、0.1～5 モル、好ましくは 0.1～2 モルの量であることが望ましい。

【0041】また、触媒の添加量は、アルコキシシランまたはハロゲン化シラン 1 モル当たり 0.001～1 モルの量であることが望ましい。上記のような条件で加水分解して得られる加水分解物の数平均分子量は、1000～50000、好ましくは 2000～20000（ポリスチレン換算分子量）であることが望ましい。

【0042】このような加水分解物を使用すると、シリカ微粒子の凝集、ゲル化が起りにくくなり、安定した塗布液を得ることができる。

#### 短繊維状シリカと前記加水分解物との反応物

この反応物は、短繊維状シリカ表面の少なくとも一部に、前記加水分解物が結合しているものと考えられる。

【0043】このような反応物は、前記短繊維状シリカの分散液と前記加水分解物とを混合した後、約 100℃ 以下、好ましくは 80℃ 以下の温度で、0.5～20 時

間、好ましくは 0.5～10 時間加熱処理を行うことによって得られる。

【0044】このとき、短繊維状シリカと、アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物とを、短繊維状シリカの重量 (A) / 加水分解物の重量 (B) = 0.1～20、好ましくは 1～10 となるような重量比で混合・反応させることが望ましい。

【0045】短繊維状シリカ (A) の重量が多くなると、得られるシリカ系被膜は短繊維状シリカの粒界ボイドを多く含む多孔質となり、空隙率は大きくなるが、被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に劣り、耐クラック性、被塗布面の平坦化性能が悪くなることがある。一方、加水分解物 (B) の重量が多くなると、得られるシリカ系被膜は短繊維状シリカの粒界ボイドが加水分解物 (B) により埋められ空隙率が大きくなり、得られるシリカ系被膜は短繊維状シリカの粒界ボイドを多く含む多孔質となり、空隙率は大きくなるが、被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に劣り、耐クラック性、被塗布面の平坦化性能が悪くなることがある。

【0046】なお、このような短繊維状シリカと加水分解物との反応では、短繊維状シリカの成長あるいは新たなシリカ微粒子の生成は起こらず、短繊維状シリカの表面で、短繊維状シリカと加水分解物との表面反応が起きているものと考えられる。

【0047】このような反応物は、多孔質シリカ系被膜形成用塗布液中に、固形分 (SiO<sub>2</sub>) 換算で、5～40 重量%、好ましくは 10～30 重量% の量で含まれていることが望ましい。

【0048】このような反応物を含む塗布液を用いてシリカ系被膜を形成すると、短繊維状シリカの粒界ボイドにより被膜が多孔質となり、しかも表面に結合された加水分解物が、被膜中のこの粒界ボイドへの水の再吸着を防ぐ効果を有する。また、シリカ微粒子の形状が繊維状であるため、膜強度も維持される。このため、平坦化特性の良好、安定した多孔質シリカ系被膜を形成することができる。

【0049】このような反応物を含む塗布液を基材上に塗布し、酸素含有ガス雰囲気下（たとえば、1000ppm 酸素含有窒素ガス）、400℃ で焼成して得られたシリカ系被膜を、一週間常温放置した後、FT-IR スペクトルを測定しても OH 基に起因するピークは測定されない。

【0050】〔被膜付基材〕本発明に係る被膜付基材は、上記のような塗布液を用いて形成された多孔質シリカ系被膜を有している。

【0051】このような被膜付基材は、上記塗布液を各種基材表面に塗布したのち、加熱することによって得られる。塗布法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、転写印刷法などが挙げられる。塗布液の加熱温度は、300～450℃、好ましくは 350～400℃ である。

【0052】このような加熱硬化処理に際して、紫外線照射または電子線照射、プラズマ処理などによる塗膜の硬化処理を併用してもよい。本発明に係る被膜付基材と

しては、具体的に、半導体装置、液晶表示装置、多層配線構造を有するLSI素子およびプリント回路基板、ハイブリッドIC、アルミナ基板などの電子部品、位相シフト付フォトマスク、三層レジストなどが挙げられる。

【0053】半導体装置では、シリコン基板上、多層配線構造を有する半導体装置の配線層間、素子表面あるいはPN接合部分上などに多孔質シリカ系被膜が形成されている。

【0054】また、カラー液晶表示装置における液晶表示セルでは、TFT素子とITO画素電極の層間に、多孔質シリカ系被膜が形成されている。さらに位相シフト付フォトマスクの位相シフトおよび三層レジストでは、中間層に多孔質シリカ系被膜が構成されている。

【0055】さらにまた、上記電子部品では、平坦化膜として多孔質シリカ系被膜が形成されている。このようにして形成される多孔質シリカ系被膜の膜厚は、被膜を形成する基材、その目的などによって異なるが、たとえば、半導体装置におけるシリコン基板上に形成する場合は100～250nm程度であり、多層配線の配線層間に形成する場合は300～500nmである。

【0056】

【発明の効果】本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液によれば、被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、同時に耐クラック性に優れた多孔質絶縁膜を形成でき、しかも被塗布面の凹凸を高度に平坦化することができる。

【0057】本発明に係る被膜付基材は、被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、同時に耐クラック性に優れた多孔質絶縁膜を有し、かつ被塗布面の凹凸を高度に平坦化されている。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0059】

【製造例】

#### 1. 短繊維状シリカの調製

(1) 純水139.1gとメタノール169.9gとを混合した混合溶媒を60℃に保持し、これにテトラエトキシシラン（エチルシリケート-28、多摩化学工業製）の水-メタノール溶液（水/メタノール（重量比2/8）混合溶媒2450gに、テトラエトキシシランを532.5g溶解したもの）2982.5gおよび0.25%のアンモニア水596.4gを同時に20時間かけて添加した。添加終了後、さらにこの温度で3時間熟成し

た。その後、限外濾過膜で未反応のテトラエトキシシラン、メタノール、アンモニアをほぼ完全に除去して、純水を添加してシリカ濃度1重量%に調整した。またイオン電極でアンモニア濃度を測定したところ、83ppmであった。

【0060】次いで、300℃のオートクレーブ中で10時間、水熱処理を行った。処理後、両性イオン交換樹脂（AG-501、Bio-Rad社製）で精製して、平均直径20nm、長さ80nm前後の短繊維状シリカ(A)を得た。

10 【0061】得られた短繊維状シリカ(A)の透過型電子顕微鏡写真を図1に示す。

(2) 上記の方法と同様にテトラエトキシシランの加水分解を行い、限外濾過法で精製してシリカ濃度1重量%、アンモニア濃度105ppmに調整した。200℃のオートクレーブ中で、10時間、水熱処理を行い、平均直径20nmのシリカ微粒子(B)を得た。

【0062】得られたシリカ微粒子の透過型電子顕微鏡写真を図2に示す。

#### 2. アルコキシシランおよびハロゲン化シランの加水分解物の調製

20 (1) トリエトキシシラン250gをメチルイソブチルケトン750gに混合し、0.01重量%の塩酸水溶液1000gを添加し、攪拌しながら50℃で1時間反応させた。静置後、上層のメチルイソブチルケトン溶液を分取し、加水分解物(C)を得た。

【0063】(2) 特公平6-41518号公報記載の方法でトリクロロシランの加水分解を行い、得られたヒドロジェンシルセスキオキサンをメチルイソブチルケトンで溶解し、加水分解物(D)を得た。

#### 3. 被膜形成用塗布液の調製

30 上記のようにして得られた短繊維状シリカ(A)およびシリカ微粒子(B)の分散液から、ロータリーエバポレーターで、水とアルコールとを留去したのち、メチルイソブチルケトンに溶媒置換した。得られたシリカ含有分散液(A)および(B)と、加水分解物(C)および(D)とを、表1に記載の割合で混合し、50℃で1時間加熱処理した。その後、ロータリーエバポレーターで、加熱処理により生成するアルコールや水分を完全に除去し、メチルイソブチルケトンに溶媒置換して、シリカ濃度が20重量%である被膜形成用塗布液①～④を調製した。

【0064】

【表1】

表 1

| 塗布液 | シリカ        | 加水分解物 | 重量比(シリカ酸化物/加水分解物) |
|-----|------------|-------|-------------------|
| ①   | 無定形シリカ (A) | (C)   | 9/1               |
| ②   | 無定形シリカ (A) | (D)   | 9/1               |
| ③   | シリカ酸化物 (B) | (C)   | 9/1               |
| ④   | シリカ酸化物 (B) | (D)   | 9/1               |
| ⑤   | —          | (C)   |                   |
| ⑥   | —          | (D)   |                   |

⑤および⑥は、加水分解物のみで塗布液を調製した。

【0065】

【実施例1および2、比較例1～4】

#### 半導体装置

製造例で調製した被膜形成用塗布液①～⑥を、それぞれ最小0.25μmの金属配線が施された半導体基板上にスピンコート法で塗布し、250℃で3分間乾燥した。その後、窒素ガス雰囲気中および酸素を5%含有する窒素ガス雰囲気中で400℃、30分間焼成してシリカ系被膜を形成した。シリカ系被膜は500nmであった。

【0066】このようにして形成したシリカ系被膜の上\*20

表 2

|      | 塗布液 | 平坦性 | 膜強度 | 比誘電率      |               |
|------|-----|-----|-----|-----------|---------------|
|      |     |     |     | 窒素雰囲気中焼成後 | 酸素含有窒素雰囲気中焼成後 |
| 実施例1 | ①   | 良   | 強い  | 2.2       | 3.0           |
| 実施例2 | ②   | 良   | 強い  | 2.1       | 2.8           |
| 比較例1 | ③   | 良   | 弱い  | 2.3       | 3.1           |
| 比較例2 | ④   | 良   | 弱い  | 2.2       | 2.8           |
| 比較例3 | ⑤   | 良   | 強い  | 3.0       | 4.5           |
| 比較例4 | ⑥   | 良   | 強い  | 2.7       | 4.2           |

【0069】

【実施例3および4、比較例5～8】

#### カラー液晶表示装置

被膜形成用塗布液①～⑥を、TFT素子が形成されたガラス基板上に塗布し、加熱処理をしてシリカ系被膜を形成した。その後、上層にITO画素電極、ポリイミド配向膜を形成し、ガラス基板上にカラーフィルターおよび透明電極、ポリイミド配向膜が順次形成されている対向電極板と貼り合わせた。次に、その間に液晶層を充填し、液晶表示セルを備えたマトリックス形カラー液晶表示装置を※

※作成した。

【0070】このようにして得られたカラー液晶表示装置のシリカ系被膜の平坦化特性、クラック発生の有無、クロストークの有無および表示特性を評価した。結果を表3に示す。

【0071】なお、クラックの発生は目視で評価し、クロストークの有無は目視で、表示特性は輝度、コントラストで判定した。

【0072】

【表3】

表 3

|      | 塗布液 | 平坦性 | クラック | クロストーク | 表示特性 |
|------|-----|-----|------|--------|------|
| 実施例3 | ①   | 良   | なし   | なし     | 良い   |
| 実施例4 | ②   | 良   | なし   | なし     | 良い   |
| 比較例5 | ③   | 良   | なし   | なし     | 良い   |
| 比較例6 | ④   | 良   | なし   | なし     | 良い   |
| 比較例7 | ⑤   | 良   | あり   | あり     | 劣る   |
| 比較例8 | ⑥   | 良   | あり   | あり     | 劣る   |



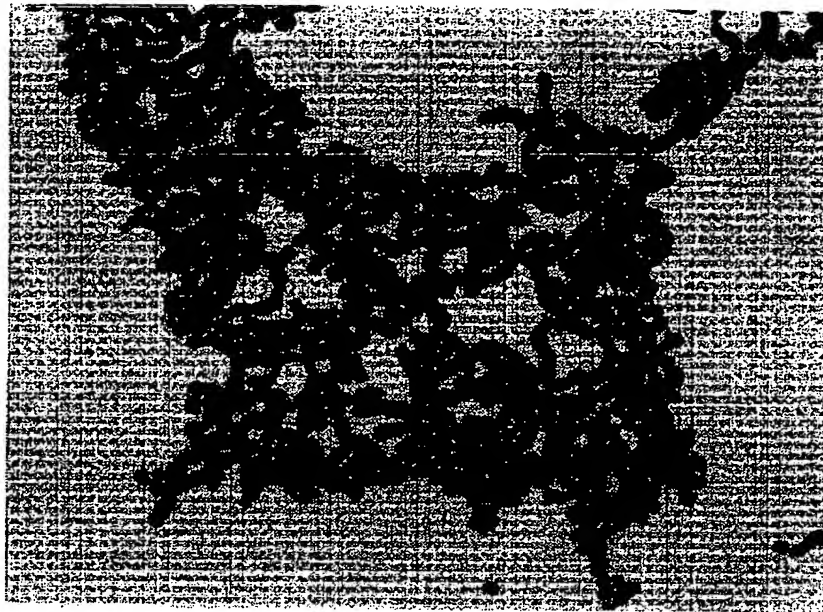
【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は短繊維状シリカの電子顕微鏡写真を示す。

【図 2】 図 2 はシリカ微粒子の電子顕微鏡写真を示す。

【図 1】

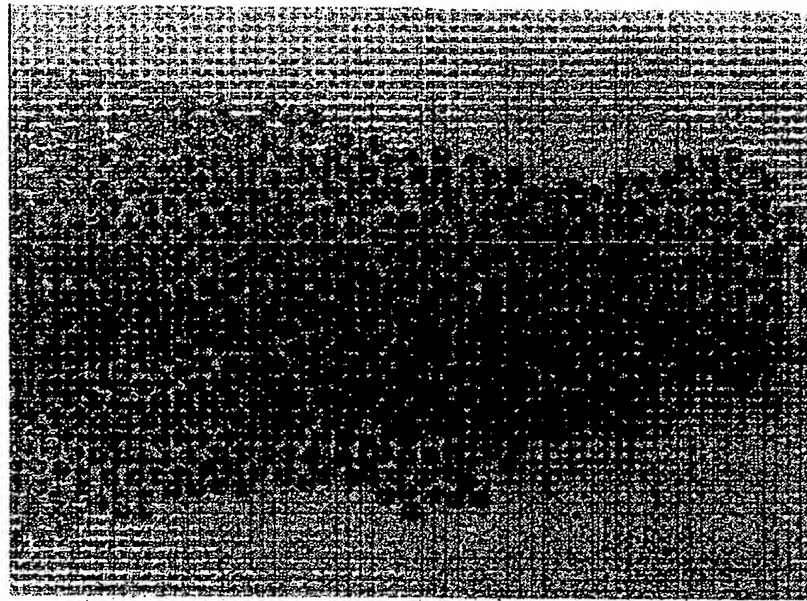
図面代用写真



100 nm

【図 2】

図面代用写真



80 n m

---

フロントページの続き

(72)発明者 小 松 通 郎  
福岡県北九州市若松区北湊町13番 2 号 触  
媒化成工業株式会社若松工場内